

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-058013

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

B32B 7/12

B32B 27/00

(21)Application number : 06-193416

(71)Applicant : KISHIMOTO AKIRA

(22)Date of filing : 17.08.1994

(72)Inventor : HATANO YASUSHI
TAIRA KAZUO

(54) LAMINATE FOR FLEXIBLE PACKING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the laminate showing excellent peel strength not only at room temp. but also at high temp, excellent in the taste holdability of content and not substantially causing the lowering of adhesive strength even at the time of heat sterilization or cooking.

CONSTITUTION: An adhesive layer for bonding a plurality of flexible materials is composed of a moisture crosslinked isocyanate terminal polyurethane hot-melt resin layer and the peel strength thereof is set to 250g/15mm width or more and the peel strength holding rate thereof at 80° C is set to 30% or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3460318

[Date of registration]

15.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-58013

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/12		9349-4F		
27/00	D	9349-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平6-193416

(22) 出願日 平成6年(1994)8月17日

(71) 出願人 393018613

岸本 昭

神奈川県横浜市金沢区釜利谷東3丁目28番
6号

(72) 発明者 波多野 靖

神奈川県横浜市泉区和泉町2843-10

(72) 発明者 平 和雄

神奈川県横浜市緑区あざみ野3-2-8-
203

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54) 【発明の名称】 フレキシブル包装用ラミネート

(57) 【要約】

【目的】 室温においては勿論のこと、高温においても優れた剥離強度を示し、また内容物の香味保持性に優れており、加熱殺菌や調理時の加熱時にも接着強度の低下が実質上ないフレキシブル包装用ラミネートを提供する。

【構成】 可撓性素材の複数を接着させるための接着剤層を、湿気架橋されたイソシアネート末端ポリウレタン系ホットメルト樹脂層とし、25℃での剥離強度を250g/15mm巾以上及び80℃での剥離強度保持率を30%以上とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可撓性素材の複数を接着剤層を介して接合したフレキシブル包装用ラミネートにおいて、前記接着剤層が、湿気架橋されたイソシアネート末端ポリウレタン系ホットメルト樹脂層からなり、25℃での剥離強度が250g/15mm巾以上でしかも80℃での剥離強度保持率が25℃での剥離強度の30%以上であることを特徴とするフレキシブル包装用ラミネート。 *

$$\tan \delta = E'' / E'$$

式中、動的粘弾性測定におけるE'は貯蔵弾性率であり、E''は損失弾性率である、

$$R = (\tan \delta)_{120} / (\tan \delta)_p \times 100 \quad \dots (2)$$

式中、 $(\tan \delta)_p$ は上記ピーク温度における $\tan \delta$ の値であり、 $(\tan \delta)_{120}$ は120℃における $\tan \delta$ の値である、

で定義される、高温緩和性が8%以上である動的粘弾性特性を有することを特徴とする請求項1記載のラミネート。

【請求項5】 ホットメルト樹脂がイソシアネート末端ポリウレタン100重量部当り1乃至70重量部の可塑性含有物を含むものである請求項1記載のラミネート。

【請求項6】 ホットメルト樹脂が、(a)リンのオキシ酸またはその誘導体とエポキシ樹脂との組合せ、

(b)カルボン酸化合物またはその無水物或いは更にエポキシ樹脂との組合せ及び(c)シランカップリング剤から成る群より選ばれた接着促進剤を含有する請求項1記載のラミネート。

【請求項7】 イソシアネート末端ポリウレタン100重量部当り0.05乃至25重量部の接着促進剤を含有する請求項1記載のラミネート。

【請求項8】 可撓性素材の一方が金属箔である請求項1乃至8の何れかに記載のラミネート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフレキシブル包装用ラミネートに関するもので、より詳細には反応性ホットメルト接着剤を用いたフレキシブル包装用ラミネートに関する。

【0002】

【従来の技術】食品等の包装には、金属、ガラス、プラスチック等を用いたリジッドな容器による包装の他に、フレキシブル包装も広く用いられている。このフレキシブル包装は、軽量であると共に、使用後の包装容器の廃棄も容易であるという利点を有するものである。

【0003】フレキシブル包装の場合、薄いフィルム乃至シートの状態でありながら、各種可撓性素材を貼り合わせたラミネートの形で使用することにより、優れたガスバリアー性、密封信頼性、強度、ヒートシール性等の要求される各種機能を十分に引き出し得ることが最大の特徴である。この目的のために、可撓性素材として、酸

*【請求項2】 前記ラミネートは単位内表面積当りの有機溶媒残留量が10μg/m²以下であることを特徴とする請求項1記載のラミネート。

【請求項3】 80℃での剥離強度が250g/15mm巾以上であることを特徴とする請求項1記載のラミネート。

【請求項4】 前記接着剤層は、式

$$\dots (1)$$

10※で定義される $\tan \delta$ のピーク温度が55℃以下の範囲にあり、且つ式

$$R = (\tan \delta)_{120} / (\tan \delta)_p \times 100 \quad \dots (2)$$

素等に対するガスバリアー性を付与するための金属箔乃至ガスバリアー性樹脂、ヒートシール性を与えるためのオレフィン樹脂等、機械的強度を付与するための二軸延伸ポリエステルフィルムやナイロンフィルム等が組み合わせて使用される。

【0004】ラミネートの製造には、ドライラミネーション、サンドイッチラミネーション、押出コート、共押出等の各種の手段が使用されているが、高温殺菌等を行う包装用ラミネートの場合には、ウレタン系或いはエポキシ系の接着剤を用いたドライラミネーションがよい結果を与えるようである。

【0005】特公昭58-11912号公報には、特定分子量のポリエステルグリコール、ポリエステルポリウレタンポリオールまたはそれらの混合物、シランカップリング剤及び有機ポリイソシアネートを含有し、イソシアネート基と活性水素との当量比が一定の範囲にあるプラスチック金属箔複合包装材用接着剤組成物が記載されている。

【0006】更に、特開平6-116542号公報には、ポリエステルポリウレタンポリオールに対し、分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂、リン酸変性エポキシ樹脂を含有させた樹脂混合物と有機イソシアネート化合物とから成る接着剤組成物が示され、主に金属箔とプラスチックフィルムの貼り合せにおける接着強度の低下の防止に効果のある事が記載されている。

【0007】上記ウレタン系接着剤は、有機溶剤溶液の形で金属箔及びプラスチックフィルムの接着面に塗布されるものであるが、これらの溶剤系接着剤の使用は、接着工程に於て有機溶剤が揮発して作業環境や大気を汚染するばかりでなく、接着剤層に溶剤が一部残留し、内容物の香味保持性を低下させるという欠点がある。

【0008】有機溶剤による環境汚染の問題を解消するために、無溶剤系接着剤を使用することも既に多数試みられている。これらの接着剤として、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系等の各種のものが知られており、前者のウレタン系接着剤でも、使用される成分の違いによりポリエーテル系、ポリエステル系などに分類され、湿

気により硬化する1液タイプのものと主剤と硬化剤とからなる2液タイプとに分類されているが、何れも塗布に必要な流動性を有し、触媒、硬化剤等の作用で硬化して最終的な接着が行われるものである。

【0009】特開平2-84482号公報には、有機ポリイソシアネート、ポリオールにリンの酸素酸またはその誘導体、カルボン酸化合物またはその酸無水物およびエポキシ樹脂を配合してなる二液型無溶剤ポリウレタン接着剤組成物が記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】公知の無溶剤型接着剤は、多くの接着の目的には、満足すべき結果を与えるとしても、フレキシブル包装用ラミネートの用途には未だ十分満足し得るものではないことが分かった。フレキシブル包装用ラミネートの製造では、製造後のラミネートをロールに巻き取る操作が工業上必要不可欠となるが、この巻き取り操作に際して、巻き取られたラミネートロールの幅方向に、フィルム基材等が接着されていない空洞部、所謂トンネリングが発生するという問題が生じるのである。また仮に、巻き取りに際してトンネリングの発生がなくても、巻き出しに際してもトンネリングが発生するという理由から、未硬化の状態にあるラミネート加工直後に次工程を行うことができないという問題を生じるのである。

【0011】このトンネリングという現象は、接着された基材間における内部歪の差に基づく力によって、接着剤が凝集破壊し引き起こされるものであり、これは、ラミネートの巻き取り物では、ロール中心側の基材フィルム層とロール外周側の基材フィルム層との間には径の増大による寸法差を必ず生じることから、回避することが困難であることが了解されよう。

【0012】従来の無溶剤型接着剤は、室温近傍で液状で高い流動性を保有しているため硬化前の初期接着強度が著しく低いという問題に加えて、塗布作業性も概して低いという問題もある。即ち、接着剤そのものの凝集力は接着されるフィルムの凝集力に比べればかなり低いことから、施す接着剤は、均一塗布が可能となるという範囲で可及的に薄いものであることが好ましいが、溶剤型の接着剤に比して均一塗布性と薄膜塗布性とを両立させることが著しく困難である。

【0013】本発明者らは、常温で固体乃至半固体のイソシアネート末端ポリウレタンを、ホットメルト接着剤として選択使用すると、ラミネートの巻き取り乃至巻き出しに際しても、トンネリングの発生が防止し得る程度の優れた初期接着強度が得られ、しかも空気中の湿気により十分硬化されて、高温における接着強度の低下が少なく、レトルト殺菌にも十分耐えられる層間接着性が最終的に得られることを見いだした。

【0014】本発明者らはまた、常温で固体乃至半固体

剤に特定量の可塑剤を配合すると、初期接着強度や最終接着強度を低下させることなく、フィルム等の基材への塗布作業性、更に均一塗布性と薄膜塗布性とを向上させ得ること及びこのホットメルト接着剤に特定の接着促進剤を含有させることにより、接着力を増強させ、また金属箔を用いた場合の耐食性を向上させ得ることを見いだした。

【0015】本発明の目的は、室温においては勿論のこと、高温においても優れた剥離強度を示すフレキシブル包装用ラミネートを提供するにある。本発明の他の目的は、包装容器中に残留溶剤がなく、従って内容物の香味保持性に優れており、加熱殺菌や調理時の加熱時にも接着強度の低下が実質上ないフレキシブル包装用ラミネートを提供するにある。

【0016】本発明の更に他の目的は、腐食性の強い内容物に対しても金属箔の耐腐食性の顕著に向上したフレキシブル包装用ラミネートを提供するにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、可撓性素材の複数を接着剤層を介して接合したフレキシブル包装用ラミネートにおいて、前記接着剤層が、湿気架橋されたイソシアネート末端ポリウレタン系ホットメルト樹脂層からなり、且つ25℃での剥離強度が250g/15mm巾以上でしかも80℃での剥離強度保持率が25℃での剥離強度の30%以上であることを特徴とするフレキシブル包装用ラミネートが提供される。

【0018】上記ホットメルト接着剤は単独でも使用し得るが、該ポリウレタン100重量部当り1乃至70重量部の可塑剤を併用することができ、これによりラミネートの低温で剥離強度を向上でき、また接着剤の塗布作業性を向上させることができる。この可塑剤も常温で固体乃至半固体の可塑剤が好ましく、特にエステル系の可塑剤が好ましい。

【0019】また、ホットメルト接着剤に、(a)リンのオキシ酸またはその誘導体とエポキシ樹脂との組合せ、(b)カルボン酸化合物またはその無水物或いは更にエポキシ樹脂との組合せ及び(c)シランカップリング剤から成る群より選ばれた接着促進剤の少なくとも1種を配合することにより、可撓性素材、特に金属箔に対する接着力を顕著に増強することができ、更に腐食性内容物を充填したときの金属箔の耐腐食性を向上させることができる。

【0020】

【作用】本明細書において、ホットメルト接着剤とは、接着すべき素材間に、溶融状態で塗工、圧着し、冷却固化すると同時に所定の接着力が得られる接着剤を意味し、反応性ホットメルト接着剤とは、このようなホットメルト接着剤の内でも、所定の最終接着力が接着剤の反応で得られるものをいう。また、固体とは通常の意味でこれを使用するが、半固体とは、固体とは異なって或程

度の流動性は有するが、極めて粘稠で粘度の測定が常温では困難なものをいう。

【0021】本発明では、ホットメルト接着剤として、常温で固体乃至半固体のイソシアネート末端ポリウレタンを使用することにより、接着すべきフィルム等の可撓性基材への塗布が可能となると共に、形成されるラミネートの初期接着強度を巻き取り時のトンネリングを防止できる範囲に高め、しかも最終接着強度をレトルト殺菌に耐えるように高め得ることが分かった。

【0022】本発明において、イソシアネート末端ポリウレタンから成るホットメルトを接着剤として使用する
10 ことにより、室温での剥離強度が250g/15mm巾以上という高いレベルに維持されるばかりではなく、8*

$$\tan \delta = E'' / E'$$

式中、動的粘弾性測定におけるE'は貯蔵弾性率であり、E''は損失弾性率である、

$$R = (\tan \delta)_{120} / (\tan \delta)_0 \times 100 \quad \dots (2)$$

式中、 $(\tan \delta)_0$ は上記ピーク温度における $\tan \delta$ の値であり、 $(\tan \delta)_{120}$ は120℃における $\tan \delta$ の値である、

で定義される、高温緩和性が8%以上、特に10%以上となるような動的粘弾性特性を有する。

【0025】即ち、図3に示す通り、公知の無溶剤型ポリウレタン接着剤では、高温での応力の緩和が小さく、これが接着破壊の原因となるが、本発明のラミネートでは、高温での応力、緩和が有効に生じるため、高温での高い剥離強度も維持されるのである。

【0026】低温での剥離強度を大きくするという見地からは、 $\tan \delta$ のピーク温度は前述した範囲にあるべきである。図4を参照されたい。ポリウレタン接着剤に
30 可塑剤を含有させることにより、 $\tan \delta$ のピーク温度を低温側にシフトさせ、これにより接着剤層の低温脆性弾性特性を有する。

【0027】即ち、図3に示す通り、公知の無溶剤型ポリウレタン接着剤では、高温での応力の緩和が小さく、これが接着破壊の原因となるが、本発明のラミネートでは、高温での応力緩和が有効に生じるため、高温での高い剥離強度も維持されるのである。

【0028】低温での剥離強度を大きくするという見地からは、 $\tan \delta$ のピーク温度は前述した範囲にあるべきである。図4を参照されたい。ポリウレタン接着剤に
40 可塑剤を含有させることにより、 $\tan \delta$ のピーク温度を低温側にシフトさせ、これにより接着剤層の低温脆性を改善することができ、落袋時のピンホール、デラミネーションの発生が防止できる。

【0029】本発明で使用するイソシアネート末端ポリウレタンは、常温で固体乃至半固体の状態でありながら、通常のホットメルト接着剤と同様に加熱溶解して、フィルム等の積層用基材に接着剤層として塗布し得ると
50 いう利点を有する。このイソシアネート末端ポリウレタ

* 0℃のような高温でも剥離強度が室温の値の30%以上、特に40%以上に保持されるという優れた効果がある。

【0023】公知の無溶剤型ポリウレタン接着剤は室温(25℃)では優れた剥離強度を示すとしても、80℃以上のような高温では接着界面で容易に剥離を生じようになり、この温度での剥離強度保持率は高々20%程度の低い値である。これは、公知の無溶剤型ポリウレタンでは架橋密度が高くなり、内部での応力吸収が行われないため、接着界面に応力集中が生じることによると認められる。

【0024】本発明のラミネートにおける接着剤層は、式

$$\dots (1)$$

※で定義される $\tan \delta$ のピーク温度が55℃以下、特に45℃以下の範囲にあり、しかも式

$$\dots (2)$$

に、該樹脂100重量部当たり1乃至70重量部の可塑剤を含有せしめると、初期接着強度や最終接着強度を低下させることなく、むしろ低温脆性を改善しつつ、フィルム等の基材への塗布作業性、更に均一塗布性と薄膜塗布性とを向上させることができる。

【0030】図1は、従来の無溶剤-液型ウレタン系接着剤(○)、本発明に用いるイソシアネート末端ポリウレタンの可塑剤未配合のもの(●)、可塑剤25重量部配合のもの(△)及び可塑剤50重量部配合のもの(■)について、温度とBH型粘度計で測定した粘度(cps)との関係をプロットしたグラフである。このグラフから、可塑剤の配合により、各温度における粘度を低下させ塗布性を向上させ得ることが了解される。この粘度の低下により、高速な塗布作業が可能となり、1乃至数μm程度の薄膜塗布と一様な厚さの接着剤層の形成が可能となり、更に塗装時のミスト発生も防止し得るようになる。

【0031】本発明の接着剤において、イソシアネート末端ポリウレタンに可塑剤を含有させても、初期接着力の低下が小さく、最終接着力に殆ど影響のないことは、後述する表2において、可塑剤未配合の接着剤(A)と可塑剤配合の接着剤(B)及び(C)との間で、接着力に大きな差異がないことから了解されよう。

【0032】本発明によるラミネートの構造には、ホットメルト接着剤を使用し、有機溶剤等のdiluentは一切使用していないため、このラミネートの単位表面積当りの有機溶媒残留量は、本来は検出限界以下であるが、印刷インキ乃至外部よりの移行などがあり一般に10μg/cm²以下、特に2μg/cm²以下であって、残留溶媒による内容物フレーバーの低下が全くないという利点を与える。

【0033】後述する残留溶剤の測定例に示すとおり、従来の溶剤型ポリウレタン接着剤を用いた場合には形成

されるラミネート中にトルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の有機溶媒が必ず残留し、その残留量は単位面積当り $30 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ものオーダーに達し、フレーザー低下の原因となるが、本発明によればこの欠点が有利に解消される。

【0034】可塑剤として、常温で固体乃至半固体の可塑剤を用いると、初期接着力の低下を少ないレベルに抑制することが可能となり、またブリード等によるラミネートへの悪影響も防止できる。また、エステル系の可塑剤を使用すると、ポリエステルウレタンに対するなじみがよく、塗布時の粘度低下の効果が大きい。

【0035】本発明において、ホットメルト接着剤に (a) リンのオキシ酸またはその誘導体とエポキシ樹脂との組合せ、(b) カルボン酸化合物またはその無水物、或いは更にエポキシ樹脂との組み合わせ及び (c) シランカップリング剤から成る群より選ばれた接着促進剤の少なくとも1種を配合することにより、可撓性素材、特に金属箔に対する接着性を顕著に向上させ、腐食性の大きい内容物による金属箔の腐食をも有効に防止できる。

【0036】上記の接着促進剤の内でもシランカップリング剤は、接着促進には有効であるが、腐食性の強い内容物に対して金属箔を保護するには未だ不十分である。上記 (a) 及び (b) の接着促進剤は、酸等を含有する腐食性内容物に対しても、金属箔を十分に保護できる。

(a) が特に好適である。

【0037】これらの接着促進剤は、イソシアネート末端ポリウレタン100重量部当り0.05乃至25重量部、特に0.1乃至20重量部の量で使用すべきであり、上記範囲よりも少ないときには、接着促進や耐食性付与の効果が劣り、上記範囲よりも多いときには、塗工性が損なわれたり、接着剤樹脂の物性そのものが低下したり、凝集力が低下したりする。

【0038】本発明によれば、かくして、初期の剥離強度は勿論のこと、高温における剥離強度にも優れており、更に有機溶剤の残存量が極めて少なく、内容物の香味保持性に顕著に優れているフレキシブル包装用ラミネートが提供され、接着剤層中に可塑剤を含有させたものでは低温脆性が改善され、接着剤の塗布性や均一塗布性にも優れており、更に接着促進剤を配合したものでは、金属箔との接着力や耐腐食性も向上している。

【0039】また、本発明によれば、ラミネート加工が連続的に行え、さらにスリット加工、製袋加工等のフレキシブル包装に必須となる加工をラミネート直後に実施できる等、フレキシブル包装用ラミネートの製造上顕著な利点が得られる。

【0040】〔イソシアネート末端ポリウレタン〕本発明における接着剤は、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリウレタンプレポリマーを主成分とする。更に詳しくは、一分子中に2個以

上、好ましくは2乃至3個の活性水素を有するポリオール、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリルポリオールなどの一種乃至二種以上と、ポリイソシアネート化合物の一種乃至二種以上とを、NCO/OH比が1.2乃至4の範囲で、更に好ましくは1.5乃至2.5の範囲で配合し、60乃至130℃の加熱下で数時間反応させて得られるポリウレタンプレポリマーおよびまたは該ポリウレタンプレポリマーを適当な連鎖延長剤（例えば、水、低分子量ジオール、ジアミンなど）により連鎖延長したもののから構成されるものである。

【0041】上記のポリオールとしては、最終接着剤が常温で固体乃至半固体となる、特に30℃以上の軟化点を有するという条件を満足する限り、任意のポリオールを使用することができる。接着剤の軟化点は使用するポリオールの化学構造によって調節されるところが大きい。ポリエステルポリオールが好ましく、ポリエステルポリウレタンの製造で用いられる公知のポリエステルポリオールが適用される。なかでも好ましいポリエステルポリオールはジオールとジカルボン酸からなるもので、比較的分子量の低い脂肪族ジオールの少なくとも一種以上と、比較的分子量の低い脂肪族カルボン酸の少なくとも一種以上とからなり、さらに後述する要件を満たすように芳香族カルボン酸およびまたは芳香族ジオールの一種以上とを適宜反応させて得られるポリエステルポリオールである。また、該ポリエステルポリオール中には、例えば、ポリカプロラクタムなど開環重合して得られるポリエステル成分が含有されていてもよい。

【0042】比較的分子量の低い脂肪族ジオール成分としては、例えば、2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサメタノール、1,4-シクロヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、などが好適に用いられる。

【0043】比較的分子量の低い脂肪族カルボン酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などが好適に用いられる。芳香族ジカルボン酸および芳香族ジオールとしては、例えば、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびビスフェノールAなどが好適に使用される。

【0044】接着剤を常温で固体乃至半固体状とするには、メチレン基が4個以上結合したアルキレンジカルボ

10

20

30

40

50

ン酸とアルキレンジオールを適量選択し、合成することによって得られる融点が30℃以上、特に好ましくは30乃至80℃の範囲にある結晶性のポリエステルポリオール、及びまたは適当量の芳香族ジカルボン酸と、アルキレンジオールおよびまたはネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサメタノールや芳香族ジオールなどのようなバルキーなジオールを合成させることによってガラス転位温度を調節したポリエステルポリオールを用いることができる。

【0045】ポリエステルジオール成分として、ネオペンチルグリコールなどのバルキーな脂肪族ジオールのみを用いたポリエステルポリオールの場合には、初期接着力の点では満足し得るとしても、ポリオール成分の含有量が比較的多くなるため、プレポリマーの分子量が10000より高くなり、塗工厚が厚くなる、平滑な塗工面が得られない、ミストが発生するなど、十分な塗工性が得られないなどの欠点が現れる場合もある。

【0046】この塗工性の見地からは、プレポリマーの数平均分子量を1000乃至10000の範囲とすることが望ましく、ポリエステルポリオールのガラス転位温度を調節する方法として、芳香族環を有する成分を分子中に組み込むのが有利である。即ち、塗工面が平滑で、糸曳きができないなど優れた塗工性をも兼ね備える接着剤を提供するという見地からは、芳香族ジカルボン酸や芳香族ジオールなど芳香族環を有する成分を3乃至50モル%、特に好ましくは5乃至40モル%含有し、数平均分子量が300乃至8000の範囲にあるポリエステルポリオールから誘導された数平均分子量が1000乃至10000の範囲にあるプレポリマーが望ましい。

【0047】芳香族成分を含有するポリエステルポリオールから誘導された接着剤を使用すると、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルムへの接着性をも顕著に向上させるという付加的な利点も得られる。また、レトルト食品包装の用途では、レトルト殺菌時における接着剤ポリエステル成分の加水分解を抑制するという効果も得られる。

【0048】【ポリイソシアネート化合物】ポリイソシアネート化合物としてはポリウレタン接着剤の製造に用いられる公知のポリイソシアネート化合物が適用される。なかでもジイソシアネートを用いるのが好ましく、例えばトリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどが適用される。特に、本発明を食品包装容器に適用する場合には4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソ

シアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが好適に使用される。一般にこれらのジイソシアネートは単独で使用されるが、これらのうちの一つを主成分として他のポリイソシアネート化合物と併用しても良い。

【0049】【可塑剤】接着剤に優れた塗工性や耐低温脆性を付与するために、可塑剤を添加するのが一般的に望ましい。可塑剤の種類と添加量は塗工性の改良の度合いと接着性能に与える影響および用途などにより適宜決定される。可塑剤としては公知のものが単独乃至組み合わされて適用されるが、要求性能に影響するほど、ラミネート強度を低下させるものは望ましくない。また、本発明の目的からして初期接着力を極めて低下させるような可塑剤は望ましくなく、この場合には使用量を少なくする必要がある。その他、フィルム基材を透過しブリードアウトするものはヒートシール性を阻害する原因となりうることから望ましくなく、食品包装用の場合には衛生性、フレーバーなどの点からも望ましくない。

【0050】こうした観点から、特に好適な可塑剤として常温で固体乃至半固体にあるものが望ましく、これに限定されるわけではないが可塑剤としては、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジメチルシクロヘキシルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、トリフェニルホスフェート、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリメトキシプロパン、グリセロールトリベンゾエート、グリセロールトリラウレートなどが好適に使用される。また、可塑剤は官能基を有しない比較的低分子量のコポリエステルであってもよい。

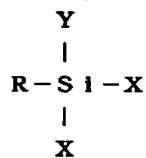
【0051】一般に、可塑剤はポリウレタン樹脂100重量部当たり1乃至70重量部、更に好ましくは5乃至50重量部添加されるのが望ましい。

【0052】本発明の接着剤には、必要に応じて、通常のホットメルト接着剤に使用される配合剤、例えば熱可塑性ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、エチレン系共重合体、プロピレン系共重合体、塩化ビニル系共重合体、アクリル共重合体、各種ゴムなど）、粘着付与樹脂（ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペン樹脂、石油樹脂、水添石油樹脂、クマロン樹脂、ケトン樹脂、スチレン樹脂、変性スチレン樹脂、キシレン樹脂、エポキシ樹脂など）、及び接着特性または塗工性改善の目的で、充填剤（ケイ酸誘導体、タルク、金属粉、炭酸カルシウム、クレイ、カーボンブラックなど）、更に触媒（ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクテート、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミンなど）、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、難燃剤等を適量配合しても良いが配合の種類を限定するものではない。

【0053】また本発明の接着剤の調整に際し、添加物

の配合割合としては、通常ポリウレタンプレポリマー100重量部に対して、熱可塑性ポリマーを0~10重量部、粘着付与樹脂を0~15重量部、可塑剤を0~10重量部、密着性付与剤を0~10重量部、酸化防止剤を0~10重量部、界面活性剤を0~3重量部、その他の配合剤を適量範囲で配合する。これらの添加剤は予め加熱真空乾燥等の方法により脱水しておく。混合は加熱可能な混合機を用いて60~130℃に窒素ガスをバージするなどの方法で、空気と遮断しつつ行う。

【0054】（接着促進剤）接着促進剤の成分として用いるリンのオキシ酸誘導体としては、たとえば次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、次リン酸などのリン酸類、たとえばメタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、ウルトラリン酸などの縮合リン酸類があげられる。上記のリンの酸素酸の誘導体としては、たとえばナトリウム、カリウムなどのリン酸塩、縮合リン酸塩、たとえばオルトリン酸モノメチル、オルトリン酸モノエチル、オルトリン酸モノプロピル、オルトリン酸モノブチル、オルトリン酸モノ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸モノフェニル、亜リン酸モノメチル、亜リン酸モノエチル、亜リン酸モノプロピル、亜リン酸モノブチル、亜リン酸モノ-2-エチルヘキシル、亜リン酸モノフェニルなどのモノエステル、オルトリン酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸ジフェニル、オルトリン酸トリメチル、オルトリン酸トリエチル、オルトリン酸トリプロピル、オルトリン酸トリブチル、オルトリン酸トリ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸トリフェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジ-2-エチルヘキシル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリ-2-エチルヘキシル、亜リン酸



式中、Rはビニル基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基またはメルカプト基等を表し、Xは加水分解可能な基、例えば低級アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、Yはアルキル基または基Xを表す、

の化合物、特にビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン類、アミノプロビルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、γ-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、γ-イソシアネートプロビルトリエトキシシラン等のイソシアネート官能シラン類が挙げられる。

【0058】接着促進剤の使用方法としては、特に限定されるものではないが、プライマーとして用いる、接着剤に添加する（インテグラルブレンド）、及び共重合乃

*ン酸トリフェニルなどのジ、トリエステル化物、縮合リン酸とアルコール類とからのモノ、ジ、トリエステル化物、たとえば前述のリンの酸素酸に、たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ化合物を付加させたものなどがあげられる。上記のリンの酸素酸またはその誘導体は一種または二種以上用いてもよい。リンのオキシ酸または誘導体は、接着剤樹脂100重量部当たり0.05乃至5の量で用いるのがよい。

【0055】本発明に用いるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、等のビスフェノール類や、その他の多官能性フェノール類と、エビハロヒドリンとの縮合により得られる液体乃至固体のエポキシ樹脂が何れも使用され、一般にエポキシ当量が200乃至10000、特に300乃至5000のものが使用される。エポキシ樹脂は接着剤樹脂100重量部当たり25重量部迄の量で用いることができる。

【0056】カルボン酸化合物またはその無水物としては、分子内にカルボキシル基や酸無水物基を有する化合物、例えば、酢酸、乳酸、プロピオン酸、オレイン、こはく酸、マレイン酸、フタル酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタリンテトラカルボン酸、5-(2,5-ジオキシテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸などのモノまたは多塩基性カルボン酸、またはそれらの無水物例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸等があげられる。これらは単独で使用しても、エポキシ樹脂を酸変性した状態で使用してもよい。前に例示したポリエステルを酸変性した状態で用いることもできる。カルボン酸化合物または無水物は、接着剤当たり0.05乃至10重量部の量で用いるのがよい。

【0057】シランカップリング剤としては、例えば式(3)



至グラフト化などにより接着剤自身を変性する方法が適用される。接着促進剤をプライマーとして用いる場合には、一般に、水乃至有機溶剤で希釈し、これを基材に塗布し乾燥させて使用する。水溶液とする場合には、濃度0.1乃至5重量%、望ましくは0.5乃至3重量%として使用する。

【0059】インテグラルブレンドの場合にはイソシアネート末端ポリウレタン100重量部当たり、接着促進剤を0.05乃至20重量部までの量で用いることができる。共重合、グラフト化などにより変性する方法は、特に限定されるものではないが、接着剤の原材料となるポリオールを予め接着促進剤により変性しておく、ポリウレタンプレポリマーの合成に際しポリオールとポリイソ

シアネートおよび接着促進剤とを反応させる、或いは、ポリウレタンプレポリマー合成後接着促進剤と反応させるなどの方法が適用される。この場合、イソシアネート末端ポリウレタン100重量部当り、接着促進剤を0.05乃至25重量部の量で用いることができる。

【0060】（接着剤の性状）本発明における接着剤の性状は常温で半固体乃至固体であり、ボール&リング法で測定される軟化点が30℃以上であり、特に30℃乃至

＊至80℃の範囲にあるものが好ましい。数平均分子量は1000乃至10000の範囲にあり、BH型粘度計で測定される粘度が120℃で500乃至40000cpsの範囲にあるものが好ましい。従来の無溶剤1液ウレタン接着剤との比較を次表に示す。

【0061】

【表1】

	接 着 剤	反応性ホットメルト接着剤	無溶剤1液ウレタン接着剤
項 目	外 観	半固体乃至固体	液 状
	数平均分子量	1000 ~10,000	同 左
	粘度 [cps] (測定温度)	500 ~40,000 (120℃)	10,000~200,000 (25℃)
	軟 化 点	30℃以上	常温以下

【0062】ラミネート加工において、接着剤の塗工後の面が平滑であることは、相手基材と圧着された後、接着界面において気泡を残さない上で重要となる。しかしながら、十分な平滑性が得られない場合に発生する僅かな気泡の巻き込みはラミネート後におこる接着剤のクリープ変形により消失される。この観点からすれば、接着剤としては20乃至80℃において半固体的にふるまうものが好ましい。

【0063】（遊離イソシアネート量）一般に、ウレタン接着剤中に含まれる遊離イソシアネート基は、コロナ処理などによりフィルム表面に形成する酸化皮膜や金属基材の水和酸化物層と化学的に結合し接着に寄与する。また、遊離イソシアネート基は、水分と反応し尿素結合を形成することにより接着剤自身の分子量を高めるとともに、ウレタン結合や尿素結合と反応することによりアロファネート結合やビュレット結合を生成し三次元的な架橋構造を形成し耐熱性や接着強さとに寄与する。こうした遊離イソシアネート基の含有量としては0.84乃至8.4重量%の範囲にあることが望ましい。遊離イソシアネート基の含有量が、0.84重量%より小さくなると得られる接着剤の粘度が大きくなり過ぎ、8.4重量%より大きくなると水分の供給状態にもよるが硬化が遅くなる、或いは逆に、硬化が早い場合には炭酸ガスによる発泡を生ずるなどの危険性を有するからである。

【0064】（ラミネート及びその製造）本発明によれば、ラミネート形成用の可撓性素材の表面に、接着剤として常温で固体乃至半固体のイソシアネート末端ポリウレタン系ホットメルト接着剤を溶融状態で施し、この接着剤層を介して複数の可撓性素材を接着させる。ホットメルト接着剤を60乃至130℃の温度でラミネートす

べき可撓性素材上に塗布するのが望ましい。塗布は、無溶剤ラミネータを用いて行うのがよく、上記温度に加熱したニップロールにより相手基材と張り合わせるのがよい。塗布速度は特に制限はないが、一般的に言って、100乃至250m/分の速度でフィルム基材に塗布するがよい。

【0065】本発明に使用される接着剤は湿気硬化型であり、接着剤の硬化に必要な水分量は塗布量と遊離イソシアネート量から決定される。硬化に利用される水分はラミネート時に強制的に加えられる水分、基材中に含まれる吸着水、基材を透過してくる水分、量的には少ないが側面から透過してくる水分などが上げられる。一般にラミネートされた原反は次工程に移るまでは巻き取られた状態で保存されるので、この間に基材を透過してくる水分量は極めて少ない。硬化反応を効率よく進めると、所定の接着性能を得る点から、塗布量としては0.2乃至20g/m²、特に0.5乃至10g/m²であることが望ましい。

【0066】可撓性素材として、酸素等に対するガスバリアー性を付与するための金属箔乃至ガスバリアー性樹脂、ヒートシール性を与えるためのオレフィン樹脂等、機械的強度を付与するための二軸延伸プラスチックフィルム等が組み合わせて使用される。

【0067】金属箔としては各種表面処理銅箔やアルミニウム等の軽金属箔が使用される。表面処理銅箔としては、冷圧延銅箔に、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種又は二種以上行なったものや、最終圧延に先立って前記メッキ処理を行い、次いで冷間圧延処理を行って得られる表面処理銅箔を用いることができる。軽金属箔と

しては、所謂純アルミニウム箔の他にアルミニウム合金箔が使用される。これらの金属箔は、厚さが150 μ m以下、特に5乃至120 μ mのものを使用する。

【0068】金属箔の一方の表面には、ラミネート以外の方法による保護被覆が設けられていてもよい。保護被覆の形成は、保護塗料を設けることにより行われる。保護塗料としては、熱硬化性及び熱可塑性樹脂からなる任意の保護塗料：例えばフェノール-エポキシ塗料、アミノ-エポキシ塗料等の変性エポキシ塗料：例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エポキシ変性-、エポキシアミノ変性-或いはエポキシフェノール変性-ビニル塗料等のビニルまたは変性ビニル塗料：アクリル樹脂系塗料：スチレン-ブタジエン系共重合体等の合成ゴム系塗料等の単独または2種以上の組合せが使用される。これらの塗料は、エナメル或いはラッカー等の有機溶媒溶液の形で、或いは水性分散液または水溶液の形で、ローラ塗装、スプレー塗装、浸漬塗装、静電塗装、電気泳動塗装等の形で金属素材に施す。勿論、前記樹脂塗料が熱硬化性の場合には、必要により塗料を焼付ける。保護塗膜は、耐腐食性と加工性との見地から、一般に2乃至30 μ m、特に3乃至20 μ mの厚み（乾燥状態）を有することが望ましい。

【0069】ヒートシール性樹脂フィルムとしては、一般に、低-、中-、高-密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレン系不飽和カルボン酸乃至その無水物でグラフト変性されたオレフィン樹脂等の変性オレフィン系樹脂；比較的低融点乃至低軟化点のポリアミド乃至コポリアミド樹脂；比較的低融点乃至低軟化点のポリエステル乃至コポリエステル樹脂；の1種或いは2種以上の組み合わせからなるものが使用される。これらのフィルムは15乃至100 μ mの厚みを有するのがよい。

【0070】また、ヒートシール性樹脂以外のフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体等のポリエステルフィルム：ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン11、ナイロン12、等のポリアミドフィルム；ポリ塩化ビニルフィルム；ポリ塩化ビニリデンフィルム；エチレンビニルアルコール共重合体フィルム等を挙げることができる。これらのフィルムは未延伸のものでも、二軸延伸のものでもよい。その厚みは、一般に3乃至50 μ m、特に5乃至40 μ mの範囲にあることが望ましい。

【0071】本発明によるラミネートは、ラミネートす

べき可撓性素材間の接着界面のうち少なくとも一つの界面を常温で固体乃至半固体のイソシアネート末端ポリウレタン接着剤を用いてラミネート加工したものである。すなわち、ラミネートの製造において3層以上の多層構成とする際には、すべてのラミネート加工を本発明による手段により行うこともあるが、本発明による手段の他に、押出コート、サンドイッチラミネーション、パウダーコーティングラミネーション、共押出等の公知のラミネート手段を併用することができる。例えば、3層構成の場合には、外層と中間層との間を本発明による手段により行い、中間層の上にアンカーコートを施し内層樹脂を押出コートする、中間層の上に接着性樹脂と内層樹脂とを共押出コートする、或いは、中間層と内層との間をサンドイッチラミネーションにより行うなどの方法が挙げられる。

【0072】押出樹脂としては、任意の押出樹脂が適用されるが、一般に、低-、中-、高-密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレン系不飽和カルボン酸乃至その無水物でグラフト変性されたオレフィン樹脂等の変性オレフィン樹脂；比較的低融点乃至低軟化点のポリアミド乃至コポリアミド樹脂；比較的低融点乃至低軟化点のポリエステル乃至コポリエステル樹脂；前記した樹脂の1種乃至2種以上とおよびまたは公知の充填剤とからなるブレンド樹脂；などが単層押出乃至共押出されて使用される。パウダーコーティング樹脂としては、一般に、前記した押出樹脂と同じ樹脂種のもを1乃至100ミクロンの大きさにパウダー化して使用する。また、ラミネート中に塗膜層を設ける場合にはローラ塗装、スプレー塗装、浸漬塗装、静電塗装等の公知の塗装手段が適用できる。ラミネートの製造において、本発明による手段と他のラミネート手段乃至塗装手段とを組み合わせる場合の加工手順は限定されるものではないが、一般に、加工のし易さなどを考慮して適宜決定される。また、これらの加工は連続的に行うことができる。

【0073】本発明によるラミネートの製造に際して、ポリウレタン系ホットメルトの硬化は、大気中の湿分により行われる。湿気による硬化（キュア）は、室温でも十分に進行するのが特徴であり、本発明方法では、初期接着力が十分に高いので、硬化迄の間に、剥離や位置ずれ等のトラブルが全く発生しないという利点がある。硬化に必要な時間は、ロール状に巻かれたものであるか、シート状にスリットされたものであるかによっても相違し、前者は後者に比して長い硬化時間を必要とする。室温での硬化時間は1日乃至数日のオーダーである。勿論、硬化を促進するために、60 $^{\circ}$ C以下、特に好ましく

は40℃以下の温度にラミネートされたものを加熱することができる。更にまた、硬化を促進するために、ジブチル錫ジラウレート、の如きジアルキル錫ジカルボキシレート等の有機錫化合物を触媒量で配合したものを使用してもよい。

【0074】本発明において、接着後のラミネートは、これを湿気を含有する雰囲気、一般に大気中に放置することにより、ポリウレタンが湿気的作用により硬化する。

【0075】しかしながら、本発明ではポリウレタン接着層に水分を積極的に供給して架橋を促進させることができる。例えば、貼り合わせ前乃至後に、ロールコート、スプレー、超音波加湿水蒸気加湿等それ自体公知の方法にて、フィルムに湿気を供給する。供給量は、接着剤が吸湿硬化するに足る量100mg/m²程度が好ましい。更に、例えば、接着すべき可撓性素材の少なくとも一方として、単位面積当たり20mg/m²以上、特に50mg/m²以上の水分を含有するプラスチックフィルムを使用することにより、接着層への水分の補給を行うことができる。

【0076】上記量の水分を保持するプラスチックフィルムとしては、水分含有量が一般に0.3乃至5%の範囲にあるホモポリアミド乃至コポリアミド、アイオノマー（イオン架橋オレフィン樹脂）、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、セルロース及びその誘導体、水分保持剤をブレンドした各種プラスチックフィルム等が挙げられる。

【0077】また、接着すべき可撓性素材の一方として、接着面側に、単位面積当たり5mg/m²以上、特に10mg/m²以上の水分を含有する水性インク乃至水性コート層が施されたプラスチックフィルムを用いることにより、接着剤層への硬化用水分の供給を行うことができる。

【0078】例えば、フレキシブル包装では包装外面となるフィルムの裏面に印刷を予め施しておくのが、印刷を鮮明にし且つその耐久性を高めるために一般的であるが、この印刷インキやその上のクリーンラッカー層を水性のアクリル乃至ウレタン系の組成物、例えば特開平5-295078号公報を参照することにより、その中に水分を保持させ、これを接着剤の硬化に役立てることができる。

【0079】本発明によるラミネートは、積層フィルム、パウチ、カップ、ヒートシール蓋等の形で、食品類、薬品類等に対するフレキシブル包装に広く使用することができる。

【0080】

【実施例】本発明を次の例で更に説明する。

【0081】実施例および比較例

実施例および比較例に用いる接着剤として以下のものを作成した。

【0082】接着剤A；アジピン酸、イソフタル酸、1,4-ブタンジオールおよびエチレングリコールを主成分とし、全成分のうちイソフタル酸成分を15モル%配合して重合した分子量2000の2官能性ポリエステルポリオール86重量部、キシリレンジイソシアネート14重量部およびジブチル錫ジラウレート0.01重量部とを、100℃において混合攪拌しながら4時間反応させて作成した数平均分子量3100のポリウレタンブレポリマー。

【0083】接着剤A1；接着剤Aの原料組成に、更にビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン1重量部を添加し、接着剤Aと同様な条件で反応させて得られたポリウレタンブレポリマー。

【0084】接着剤A2

接着剤Aの原料組成に、エポキシ樹脂としてエビコート1001（分子量約900、エポキシ当量約450）を6重量部と、テトラボリン酸を0.2重量部とを更に添加し、接着剤Aと同様な条件で反応させて得られたポリウレタンブレポリマー。

【0085】接着剤A3

接着剤Aで用いた2官能性ポリエステルポリオール成分に無水マレイン酸で変性した分子量1800の2官能性ポリエステルポリオールを10重量%混合し、接着剤Aと同様な条件で反応させて得られたポリウレタンブレポリマー。

【0086】接着剤A4

接着剤Aの原料組成に、ビニルトリエトキシシラン1重量部、エポキシ樹脂としてエビコート1002（分子量約1060、エポキシ当量約650）を6重量部と、ピロリン酸のプロピレンオキシド付加物を0.1重量部とを更に添加し、接着剤Aと同様な条件で反応させて得られたポリウレタンブレポリマー。

【0087】接着剤B；アゼライン酸、イソフタル酸、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールを主成分とし、全成分のうちイソフタル酸成分を20モル%配合して重合した分子量2000の2官能性ポリエステルポリオール82重量部に、予めジシクロヘキシルフタレート（可塑剤）を25重量部添加し、これとジフェニルメタンジイソシアネート18重量部とを、100℃において混合攪拌しながら4時間反応させて作成した数平均分子量3200（ただし、可塑剤の分子量を考慮していない値）のポリウレタンブレポリマー。

【0088】接着剤C；アジピン酸、イソフタル酸、1,4-ブタンジオール、エチレングリコールを主成分とし、全成分のうちイソフタル酸成分を20モル%配合して重合した分子量2000の2官能性ポリエステルポリオール81重量部に、予めグリセロールトリウラレート（可塑剤）を10重量部添加し、これとジフェニルメタンジイソシアネート19重量部とを、100℃において混合攪拌しながら4時間反応させて作成した数平均

子量2800（ただし、可塑剤の分子量を考慮してない値）のポリウレタンプレポリマー。

【0089】接着剤D：アジピン酸、イソフタル酸、セバチン酸および1,4-ブタンジオールを主成分とし、全成分のうちイソフタル酸成分を10モル%配合して重合した分子量2000の2官能性ポリエステルポリオール84重量部とイソホロンジイソシアネート16重量部およびジブチル錫ジラウレート0.02重量部とを、100℃において混合攪拌しながら4時間反応させて作成し*

*た数平均分子量3300のポリウレタンプレポリマー。

【0090】これらの接着剤について、ポリウレタン当たりの可塑剤添加量、遊離シソシアネート量（-NCO）、常温下における性状、ボール&リング法により測定される軟化点、およびBH型粘度計で測定される120℃乃至25℃における粘度を表2に示した。

【0091】

【表2】

接着剤	可塑剤 [重量部]	-NCO [wt%]	室温で の性状	軟化点 [℃]	粘 度 (測定温度) [cps] [℃]
A	0	2.6	固体	48	4300 (120)
A1	0	2.6	固体	50	4500 (120)
A2	0	-	固体	47	4700 (120)
A3	0	-	固体	49	4600 (120)
A4	0	-	固体	51	4800 (120)
B	25	2.6	半固体	45	4500 (120)
C	10	2.7	半固体	40	3500 (120)
D	0	2.5	半固体	35	2000 (120)

これらの他に無溶剤型および溶剤型の接着剤として以下のものを準備した。

【0092】接着剤E（無溶剤型）：イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族カルボン酸を酸成分として含むポリエステルポリオールを主剤とし、キシリレンジイソシアネートからなるポリイソシアネートを硬化剤とするポリウレタン接着剤。主剤の粘度は室温で340,000cps、70℃で3,200cps、硬化剤の粘度は室温で2,200cps、70℃で200cpsであった。これらは5対2の割合で混合、使用される。

【0093】接着剤E1：接着剤Eの原料組成に、ビニルトリエトキシシラン1重量部、エポキシ樹脂としてエビコート1002（分子量約1060、エポキシ当量約650）を6重量部、ピロリン酸のプロピレンオキシド付加物を0.1重量部を添加したもの。

【0094】接着剤F（溶剤型）：エポキシ樹脂により変性した多塩基酸と多価アルコールとからなるポリエステル樹脂を主剤とし、イソホロンジイソシアネートのトリマーを硬化剤とするポリエステル-エポキシ-ポリウレタン接着剤。主剤の溶剤はメチル-エチル-ケトンで固形分量は40重量%、硬化剤の溶剤は酢酸エチルで固

30 形分量は70重量%であった。これらは20対1の割合で混合、使用されるもので、固形分量が25%となるようトルエンで希釈し使用した。

【0095】ラミネートすべき基材として以下のものを準備した。

基材I：両面にコロナ処理を施した厚さ15μmの二軸延伸ナイロンフィルム（Ny）。

基材II：ラミネートすべき面にコロナ処理を施したブロックコポリマーからなる厚さ70μmの無延伸ポリプロピレンフィルム（CpP）。

40 基材III：厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのコロナ処理面に印刷を施し、更に厚さ7μmの軟質アルミニウム箔（A1）を溶剤型ウレタン接着剤を用いてラミネートしたもの。

【0096】無溶剤ラミネータを用いて接着剤の塗工性を評価した。加工速度150m/分で基材IIIに接着剤を塗布し、基材IIをラミネートした。塗布温度は接着剤A1、B、C、Dについては110℃、接着剤Eについては80℃で行い、基材IIIと基材IIの圧着温度は80℃とした。なお、接着剤Eについてはラミネートする直前に主剤と硬化剤を混合し供給した。

【0097】試験の結果、接着剤A1、B、C、Dでは、塗布量をロールの回転比を変えることにより1乃至6g/m²の範囲で任意に調整できた。特に、可塑剤を添加した接着剤B、Cでは200m/分の加工においても良好な結果を示した。また、塗布面は比較的平滑であったが、接着剤Aではわずかに気泡が残った。しかしラミネート後1時間もすると消失した。また、数日間ロールの状態に床に置いておいたがトンネリングやテレスコップなどの不良は発生しなかった（実施例）。

【0098】一方、接着剤Eでは、ロールの回転比を変*10 【表3】

ラミネート直後の初期接着力（単位 g/15mm幅）

剥離速度 [mm/分]	300	30
接着剤 A1	520	60
接着剤 B	460	70
接着剤 C	280	50
接着剤 D	380	60
接着剤 E	10	1以下

【0101】次に基材Iと基材II、および基材IIIと基材IIとを前記した接着剤を用いてラミネートし十分に硬化させた後、ラミネート強度測定、耐内容品試験、温間での実開試験を行った。

【0102】接着剤の塗工は、溶剤型の接着剤Fを除いては、無溶剤ラミネータを用いることもできるが、ここでは接着剤の塗工量を同じにして比較するため、塗工温度120℃でロールコータ試験機により行った。また、接着剤Fについてはグラビアにより塗工した。接着剤の塗布量は3±1g/m²に調整した。キュアはカットシート状態でを行い、接着剤A、A1、A2、A3、A4、B、C、Dを用いたラミネートについては25℃-相対湿度50%の恒温恒湿室で5日間、接着剤E、E1を用いたものについては40℃-4日間、接着剤Fを用いたものについては50℃-6日間とした。これらのラ*

*化させたが、塗布量は1乃至2g/m²の以下と少なかった。また、ロールを床に置いたところ数時間後にはテレスコップの状態となった。また、ラミネートの端部にトンネリングが発生した（比較例）。

【0099】接着剤A1、B、C、Dにおいてトンネリングやテレスコップなどの不良が発生しなかったのは表3に示されるように初期接着力が従来型の無溶剤接着剤Eよりも高いことによるものと考えられる。

【0100】

【表3】

※ミネートから160mm×120mmの大きさのパウチを作成し、内容物として水、市販の回鍋肉（調味液）、4、2%の食酢とトマトケチャップおよびサラダ油を1：1：1の割合でブレンドしたモデル液（以下111スープと称する）を100g充填しヒートシールした。125℃-30分のレトルト処理を施し、50℃-2週間経時した後、25℃、80℃、120℃におけるナイロンとポリプロピレン間およびアルミ箔とポリプロピレン間のラミネート強度を評価した。測定は引っ張り試験機により行い、クロスヘッドの移動速度を300mm/分とした。また、デラミのないものについては、100℃の沸騰水中で5分間湯煎した後、速やかに開封性を調べた。レトルト前後におけるラミネート強度の測定値、測定時の剥離形態および湯煎後の開封性を表4から表8に示した。

	水（レト前）	水	回鍋肉	111スープ
基材I / 基材II	表4			
基材III / 基材II	表5	表6	表7	表8

【0103】

【表4】

基材I(ナイロン)／基材II(ポリプロピレン)間のラミネート強度

内容品：水（使用前）	25℃	80℃	120℃	湯煎密封
接着剤A	700 (100%) 界面剥離	710 (101%) 凝集破壊	480 (69%) 凝集破壊	○
接着剤A1	690 (100%) 界面剥離	720 (104%) 凝集破壊	510 (74%) 凝集破壊	○
接着剤A2	670 (100%) 界面剥離	660 (99%) 凝集破壊	470 (70%) 凝集破壊	○
接着剤A3	600 (100%) 界面剥離	580 (97%) 凝集破壊	430 (72%) 凝集破壊	○
接着剤A4	660 (100%) 界面剥離	660 (100%) 凝集破壊	510 (77%) 凝集破壊	○
接着剤B	770 (100%) 界面剥離	740 (96%) 凝集破壊	480 (62%) 凝集破壊	○
接着剤C	480 (100%) 界面剥離	410 (85%) 凝集破壊	340 (71%) 凝集破壊	○
接着剤D	690 (100%) 界面剥離	580 (84%) 凝集破壊	390 (57%) 凝集破壊	○
接着剤E	600 (100%) 界面剥離	170 (28%) 界面剥離	40 (7%) 界面剥離	×
接着剤E1	680 (100%) 界面剥離	200 (29%) 界面剥離	30 (4%) 界面剥離	×
接着剤F	530 (100%) 界面剥離	450 (85%) 界面剥離	剥離不能 (凝集破壊)	○

* 単位 g/15mm幅

** 凝集破壊：剥離が接着剤の凝集破壊によるもの。

*** 界面剥離：剥離がナイロンと接着剤間の界面剥離であったもの。

基材I (PET・アルミ箔) / 基材II (ポリプロピレン) 間のラミネート強度

内容品：水 (V前)	25℃	80℃	120℃	温度開封
接着剤A	850 (100%) 界面剥離	580 (68%) 凝集破壊	330 (39%) 凝集破壊	○
接着剤A1	980 (100%) 界面剥離	590 (60%) 凝集破壊	350 (36%) 凝集破壊	○
接着剤A2	950 (100%) 界面剥離	630 (66%) 凝集破壊	320 (34%) 凝集破壊	○
接着剤A3	810 (100%) 界面剥離	520 (64%) 凝集破壊	330 (41%) 凝集破壊	○
接着剤A4	790 (100%) 界面剥離	650 (82%) 凝集破壊	370 (47%) 凝集破壊	○
接着剤B	740 (100%) 界面剥離	620 (84%) 凝集破壊	420 (57%) 凝集破壊	○
接着剤C	620 (100%) 界面剥離	510 (82%) 凝集破壊	340 (55%) 凝集破壊	○
接着剤D	510 (100%) 界面剥離	410 (80%) 凝集破壊	230 (45%) 凝集破壊	○
接着剤E	530 (100%) 界面剥離	90 (17%) 界面剥離	30 (6%) 界面剥離	×
接着剤E1	620 (100%) 界面剥離	160 (26%) 界面剥離	25 (4%) 界面剥離	×
接着剤F	870 (100%) 界面剥離	490 (56%) 凝集破壊	290 (33%) 凝集破壊	○

* 単位 g/15mm幅

** 凝集破壊：剥離が接着剤の凝集破壊によるもの。

*** 界面剥離：剥離がアルミ箔と接着剤間の界面剥離であったもの。

基材III (PET・アルミ箔) / 基材II (ポリプロピレン) 間のラミネート強度

内容品：水 (以後)	25℃	80℃	120℃	湯煎開封
接着剤A	790 (100%) 界面剥離	560 (71%) 凝集破壊	340 (43%) 凝集破壊	○
接着剤A1	960 (100%) 界面剥離	600 (63%) 凝集破壊	330 (34%) 凝集破壊	○
接着剤A2	930 (100%) 界面剥離	590 (63%) 凝集破壊	310 (33%) 凝集破壊	○
接着剤A3	880 (100%) 界面剥離	540 (61%) 凝集破壊	290 (33%) 凝集破壊	○
接着剤A4	770 (100%) 界面剥離	580 (75%) 凝集破壊	380 (49%) 凝集破壊	○
接着剤B	700 (100%) 界面剥離	560 (80%) 凝集破壊	390 (56%) 凝集破壊	○
接着剤C	590 (100%) 界面剥離	510 (86%) 凝集破壊	320 (54%) 凝集破壊	○
接着剤D	470 (100%) 界面剥離	390 (83%) 凝集破壊	250 (53%) 凝集破壊	○
接着剤E	190 (100%) 界面剥離	30 (16%) 界面剥離	10以下 (4%) 界面剥離	×
接着剤E1	570 (100%) 界面剥離	130 (23%) 界面剥離	30 (5%) 界面剥離	×
接着剤F	900 (100%) 界面剥離	520 (58%) 凝集破壊	310 (34%) 凝集破壊	○

* 単位 g / 15mm幅

** 凝集破壊：剥離が接着剤の凝集破壊によるもの。

*** 界面剥離：剥離がアルミ箔と接着剤間の界面剥離であったもの。

基材III (PET・アルミ箔) / 基材II (ポリプロピレン) 間のラミネート強度

内容品：回鍋肉	25℃	80℃	120℃	湯煎開封
接着剤A	420 (100%) 界面剥離	180 (43%) 界面剥離	140 (33%) 界面剥離	×
接着剤A1	1020 (100%) 界面剥離	590 (59%) 凝集破壊	290 (28%) 凝集破壊	○
接着剤A2	960 (100%) 界面剥離	600 (63%) 凝集破壊	350 (36%) 凝集破壊	○
接着剤A3	890 (100%) 界面剥離	530 (60%) 凝集破壊	310 (35%) 凝集破壊	○
接着剤A4	790 (100%) 界面剥離	650 (85%) 凝集破壊	370 (41%) 凝集破壊	○
接着剤B	520 (100%) 界面剥離	270 (52%) 界面剥離	200 (38%) 界面剥離	○
接着剤C	440 (100%) 界面剥離	200 (45%) 界面剥離	160 (36%) 界面剥離	×
接着剤D	350 (100%) 界面剥離	170 (49%) 界面剥離	120 (34%) 界面剥離	×
接着剤E	デラミ	-	-	-
接着剤E1	510 (100%) 界面剥離	120 (26%) 界面剥離	20 (4%) 界面剥離	×

* 単位 g/15mm幅

** 凝集破壊：剥離が接着剤の凝集破壊によるもの。

*** 界面剥離：剥離がアルミ箔と接着剤間の界面剥離であったもの。

【0107】

* * 【表8】

基材III (PET・アルミ箔) / 基材II (ポリプロピレン) 間の接着強さ

内容品：IIスープ	25℃	80℃	120℃	湯煎開封
接着剤A	デラミ	-	-	-
接着剤A1	デラミ	-	-	-
接着剤A2	980 (100%) 界面剥離	540 (55%) 凝集破壊	300 (31%) 凝集破壊	○
接着剤A3	920 (100%) 界面剥離	500 (54%) 凝集破壊	310 (34%) 凝集破壊	○
接着剤A4	800 (100%) 界面剥離	480 (60%) 凝集破壊	350 (44%) 凝集破壊	○
接着剤B	デラミ	-	-	-
接着剤C	デラミ	-	-	-
接着剤D	デラミ	-	-	-
接着剤E	デラミ	-	-	-
接着剤E1	480 (100%) 界面剥離	110 (9%) 界面剥離	10 (2%) 界面剥離	×

* 単位 g/15mm幅

** 凝集破壊：剥離が接着剤の凝集破壊によるもの。

*** 界面剥離：剥離がアルミ箔と接着剤間の界面剥離であったもの。

【0108】表4に示されるように、接着剤A、A1、50 A2、A3、A4、B、C、Dを用いたラミネートは8

0℃および120℃においても剥離強さの低下は少なく、溶剤型の接着剤Fのものとはほとんど同レベルの性能を示した。また、表5に示されるように、比較的接着が難しいとされるアルミ箔に対しても同様に高い性能を示した（実施例）。一方、従来の無溶剤型接着剤Eを使用したものは25℃では他のものと同レベルか僅かに劣る値を示していたが、80℃では25℃の20乃至30%以下、120℃では10%以下と非常に強い温度依存性を示し高温での接着性能に劣っていた（比較例）。

【0109】開封試験の結果では、80℃での剥離強さが200gより低い接着剤EおよびE1を用いたものでは、開封時にデラミが生じ、途中で開封が困難となった（比較例）。一方、250g以上を示す接着剤A、A1、A2、A3、A4、B、C、Dを用いたものでは最後まで開封できた（実施例）。

【0110】基材I（ナイロン）／基材II（ポリプロピレン）間のラミネート強度についてはレトルトしたものでも内容品によらず、表4に示される結果と大差なく、開封性についても同様な結果が得られた。

【0111】基材III（PET・アルミ箔）／基材II（ポリプロピレン）間については、内容品によりラミネート強度の低下およびデラミしたものがあった。

【0112】内容品として水を充填しレトルトしたもののうち、接着促進剤を用いてない接着剤A、B、C、D、Eを適用したものではわずかにラミネート強度の低下傾向はみられたが開封性等、容器性能に支障しない程度であった。接着促進剤を用いた接着剤A1、A2、A3、A4、E1ではラミネート強度の低下もなく良好な結果が得られた（実施例）。しかし、従来の無溶剤型接着剤Eを使用したものはラミネート強度の低下が大きく、一部レトルト時にデラミした。また、80℃での剥離強さが200gより低い接着剤E1を用いたものでは、開封時にデラミが生じ、途中で開封が困難となった（比較例）。

【0113】内容品として回鍋肉を充填したものうち、接着促進剤を用いてない接着剤A、B、C、Dを適用したものでは、ラミネート強度の低下がみられたが、接着促進剤を用いた接着剤A1、A2、A3、A4、E1ではラミネート強度の低下もなく良好な結果が得られた。しかし、開封試験では80℃での剥離強さが200gより低い接着剤E1を用いたものでは、開封時にデラミが生じ、途中で開封が困難となった（比較例）。一方、250g以上を示す接着剤A1、A2、A3、A4を用いたものでは最後まで開封できた（実施例）。

【0114】内容品として111スープを充填したものうち、接着促進剤としてシランカップリング剤のみを用いた接着剤A1を適用したものでは、水素膨張を起こし、一部がデラミしていたが、エポキシ樹脂等を用いた接着剤A2、A3、A4、E1では水素膨張およびラミネート強度の低下もなく良好な結果が得られた。しか

し、開封試験では80℃での剥離強さが200gより低い接着剤E1を用いたものは、開封時にデラミが生じ、途中で開封が困難となった（比較例）。一方、250g以上を示す接着剤A2、A3、A4を用いたものでは最後まで開封できた（実施例）。

【0115】レトルト前の試料における剥離形態についてみると、接着剤A、A1、A2、A3、A4、B、C、Dを用いたもの（実施例）と溶剤型の接着剤Fを用いたものの剥離形態は25℃では主に基材と接着剤間の界面剥離であったが、80℃および120℃ではほとんどが接着剤の凝集破壊によるもので剥離面が白化していた。一方、従来の無溶剤型接着剤E、E1を用いたもの（比較例）ではすべての条件で剥離は基材と接着剤間の界面剥離であった。また、25℃では剥離した接着剤面が僅かに白化していたが、80℃および120℃では白化は見られず鏡面となっていた。また、こうした傾向はレトルトによってもあまり影響されなかった試料にもみられた。

【0116】以上のことから、接着剤A、A1、A2、A3、A4、B、C、Dを用いたもの（実施例）と溶剤型の接着剤Fを用いたものが高温において高い接着性能を示したのは接着剤内部での応力緩和により破壊エネルギーが吸収されるため、および接着剤の塑性変形により破壊応力が分散するためと推定された。この点を確認するため、各接着剤の硬化後の動的粘弾性測定を行った。

【0117】測定試料には接着剤を離型紙上にキャストし、キュアして得られたシートを用いた。キュア条件は接着剤A、A1、A2、A3、A4、B、C、Dについては25℃-相対湿度50%の恒温恒湿室で1週間、接着剤Eについては40℃-4日間、接着剤Fについては50℃-6日間とした。なお、25℃-相対湿度50%の条件でキュアを行った湿気硬化型の接着剤については試料が厚い分長い時間を要したが、これらについては反応が終了し、遊離イソシアネート基がないことを赤外分光分析により確認した。得られた厚さ0.3~0.6mmのシートから長さ40mm、幅2~4mmの短冊を切り出し、以下の条件で動的粘弾性測定を行った。例として接着剤A1、接着剤Eおよび接着剤Fの測定結果を図3に示した。

装 置；オリエンテック製レオバイロン DDV-II-EA

試料実効長；30mm

昇温速度；1℃

データインターバル；1℃

周 波 数；110Hz

測定変位； $\pm 160 \times 10^{-3}$ mm

すべての用途に適用可能な溶剤型の接着剤Fとスナック用途等には適すがレトルト用途には十分に満足される結果が得られない従来の無溶剤型の接着剤Eを比較すると、前者の方はtan δ が10数度から高温にかけて比較

的ブロードに高い値を示している。これはこの接着剤が広い温度範囲にわたって緩和モードを有することを意味している。一方、後者の場合には、ピーク形状が鋭く高温になるに従って急激に値が低下している。これはこの接着剤が高温では緩和モードがほとんどなく弾性的な挙動を示すことを意味している。接着剤A1については、溶剤型ほどではないが、高温においても $\tan \delta$ が高い値を維持しており、高温での緩和モードを有することが分か*

＊る。

【0118】式(2)にて定義される高温における緩和性Rの各接着剤についての評価結果を表9に示した。高温での接着性能に優れるものほどRの値が高いことが分かる。

【0119】

【表9】

接着剤	ピーク温度	$(\tan \delta)_p$	$(\tan \delta)_{110}$	R
A	33℃	1.68	0.28	17%
A1	33℃	1.70	0.29	17%
A2	35℃	1.65	0.31	19%
A3	33℃	1.72	0.29	17%
A4	33℃	1.80	0.27	15%
B	11℃	1.19	0.27	23%
C	26℃	1.85	0.37	20%
D	30℃	1.55	0.31	20%
E	24℃	2.05	0.06	3%
E1	25℃	1.90	0.04	2%
F	35℃	0.88	0.43	49%

【0120】接着剤Bのように $\tan \delta$ のピーク温度は可塑剤を添加することにより低下する(図4参照)。すなわち接着剤が脆化する温度が低下し、低温耐衝撃性が改善されることが予想される。これを確認するため、基材IIと基材IIIからなる160mm×120mmの大きさのパウチを作成し、これに水180mlを充填し、5℃の雰囲気下で80cmの高さからコンクリート面に落とした。その結果、可塑剤を添加した接着剤Bを用いたものは破袋することはなかったが、添加していない接着剤A1のものでは100袋中2袋がヒートシール付近で破袋した。可塑剤により塗工性の他、低温耐衝撃性が改善された(実施例)。

【0121】次にクロメート処理を施した厚さ75 μ mのスチール箔の両面に厚さ70 μ mの無延伸ポリプロピレンフィルムを接着剤A1および接着剤E1を用いてラミネートした。接着剤の塗工には2本ロールコータを使用した。塗工量は4g/m²であった。

40

【0122】接着剤A1を用いたラミネートは金属製のダイとポリウレタン製のパンチを用いて口径65mm、深さ30mmのヒートシール用フランジを有するカップ容器を成形することができた。また、この容器に125℃-30分のレトルト処理に施したがデラミなどの不良は発生しなかった(実施例)。一方、接着剤E1を用いたラミネートでは同様な成形加工により、フランジの下面内側にデラミが数カ所発生した。また、この容器にレトルト処理を施したところデラミが大きく拡大した(比較例)。

50

【0123】次に、基材IIIと基材IIを接着剤A1および溶剤型の接着剤Fを用いてラミネートした積層体について残留溶剤量を以下の方法で測定した。160mm×120mmの大きさの試料2枚から、周囲をヒートシールした密封パウチを作成した。このパウチのコーナー部に注射針をさし込み、中に空気が入らないように指で押さえながら窒素ガスを70ml充填した。その後、素早

く、穴の開いた部分をヒートシールによりふさいだ。このパウチを120℃の恒温槽内で20分間放置した後、室温で10分間放冷した。この容器内のガスを1mlガスタイトシリンジにより採取し、溶剤濃度をガスクロマトグラフにより測定した。残留溶剤量 Q (mg/m^2) を次式により求めた。

$$Q = C \cdot V / S$$

ここで、 C はガスクロマトグラフで測定された溶剤濃度 (mg/ml)、 V はパウチ内のトータルガス量 (ml)、 S はパウチの内表面積 (m^2) である。測定条件 10 の詳細を以下に示した。

装 置：島津製作所製のガスクロマトグラフ GC-9A

検 出 器：FID

カラム：ガラス製（長さ3m、内径3mm）

充 填 剤：液相…ポリエチレングリコール

担体…酸処理およびシラン処理された珪藻土系担体

キャリアーガス：窒素ガス

カラム温度：80℃

検出器温度：150℃

試料注入口温度：150℃

【0124】溶剤型の接着剤Fを用いた積層体では、主剤中に含まれていたメチルーエチルーケトン、硬化剤中に含まれていた酢酸エチルおよび希釈溶剤として用いたトルエンがそれぞれ2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、79.9 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、トータル82.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 検出された（比較例）。一方、接着剤A1を用いたものではトルエンが僅かに0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 検出されたが、他のものは検出されなかった（実施例）。なお、検出されたトルエンは印刷インキあるいは外面側に用いた接着 30 剤に由来するもので、ラミネートをロールに巻いたときに移行してきたものと推定される。

【0125】

【発明の効果】本発明によれば、可撓性素材の複数を接着させるための接着剤層を、湿気架橋されたイソシアネ

ート末端ポリウレタン系ホットメルト樹脂層とし、25℃での剥離強度を250g/15mm巾以上及び80℃での剥離強度保持率を30%以上とすることにより、加熱殺菌時や内容物の加熱調理時のデラミネーションを顕著に抑制することができた。

【0126】また、このラミネートには残留溶剤がなく、内容物の香味保持性にも優れている。更に、接着剤層の動的粘弾性特性を、低温脆化が生じなく、高温緩和が実質上生じない範囲にすることができた。

【0127】また、可塑剤を接着剤中に含有させることにより、ラミネート時の塗工性を向上させながら、低温脆化を改良することができた。

【0128】更に、リンのオキシ酸エポキシ樹脂等の接着促進剤を含有させることにより、金属箔との接着力を向上させ、金属箔の耐腐食性を向上させることができた。

【図面の簡単な説明】

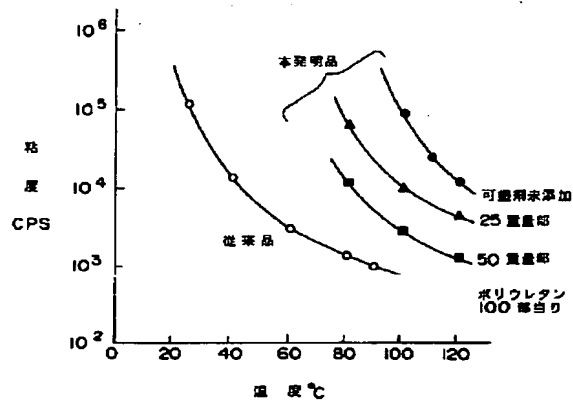
【図1】従来の無溶剤—液型ウレタン系接着剤（○）、本発明に用いるイソシアネート末端ポリウレタンの可塑 20 剤未配合のもの（●）、可塑剤25重量部配合のもの（△）及び可塑剤50重量部配合のもの（■）について、温度とBH型粘度計で測定した粘度（cps）との関係をプロットしたグラフである。

【図2】実施例における接着剤A1の室温での経時と剥離強度との関係を示すグラフである。

【図3】本発明に用いるイソシアネート末端ポリウレタンの硬化物（A-1）、従来の溶液型ポリウレタン接着剤の硬化物（F）及び従来の無溶剤型2液ポリウレタン接着剤の硬化物（E）について、動的粘弾性測定における温度と $\tan \delta$ との関係をプロットしたグラフであ 30 る。

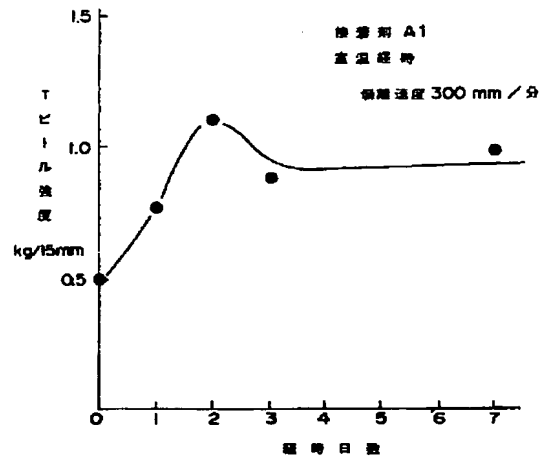
【図4】上記硬化物（A1）及びこのポリウレタンに可塑剤を配合した接着剤の硬化物（B）について同様に温度と $\tan \delta$ との関係をプロットしたグラフである。

【図1】



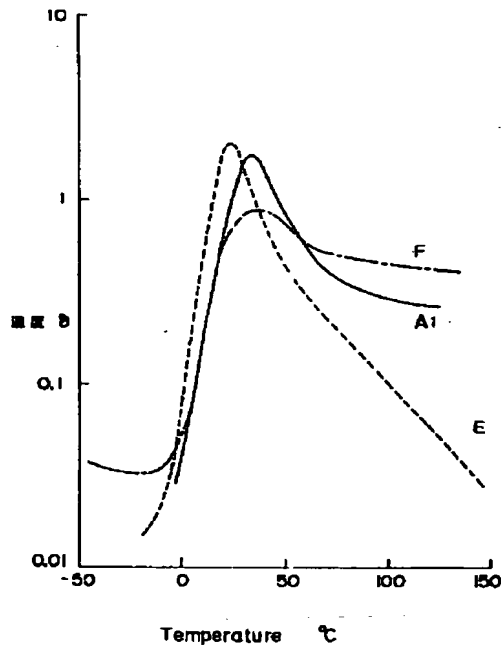
BH 粘度計で測定した各種原料の粘度

【図2】



ラミネート強度の経時変化

【図3】



【図4】

